

19a-D2-2

Ge 基板上に合成した II 型 Ge クラスレート膜における内包 Na の低減

Reduction of Na concentration in type II Ge clathrate thin films

synthesized on Ge wafers

岐大工¹ °大橋 史隆¹, 杉山 智哉¹, 野口 明宏¹, 角谷 和保¹,久米 徹二¹, 伴 隆幸¹, 野々村 修一¹Gifu Univ.¹, °Fumitaka Ohashi¹, Tomoya Sugiyama¹, Akihiro Noguchi¹, Kazuyasu Sumiya¹,Tetsuji Kume¹, Ban Takayuki¹, Shuichi Nonomura¹

E-mail: f_ohashi@gifu-u.ac.jp

太陽電池のさらなる高効率化には、新規光吸収材料の開発が必要不可欠である。金属内包 IV 族クラスレートは、 $M@E_{20}$, $M@E_{24}$, $M@E_{28}$ (M: 金属元素, E: IV 族元素)などの金属原子を内包する籠構造により構成され、その組み合わせにより I 型(M_8E_{46} : $M@E_{20} \times 2$, $M@E_{24} \times 6$)、II 型($M_{24}E_{136}$: $M@E_{20} \times 16$, $M@E_{28} \times 8$)に分類される。Na 内包 II 型 Ge クラスレート(Na_xGe_{136} , $x = 0 - 24$)は、合成後の真空熱処理により籠構造中の Na が減少し、金属から半導体へと変化するとされる。金属元素を内包しない II 型 Ge クラスレート(Ge_{136})は直接遷移型半導体であり、バンドギャップは 1.3eV 程度¹⁾と見積もられていることから、太陽電池の新規光吸収材料として期待出来る。しかしながら、金属を内包しない Ge_{136} の膜状合成に関する報告例はなく、その半導体的性質は明らかになっていない。これまでに我々は、Ge 基板上における Na_xGe_{136} の膜状合成に成功した²⁾。今回、合成した Na_xGe_{136} 膜において真空熱処理を行うことで内包 Na の低減を試み、 Na_xGe_{136} 膜の半導体化を目指した。

Na_xGe_{136} 膜は、二段階の熱処理により合成される。一段階目の熱処理の際、Na 片と Ge(111)基板を Ta ルツボ内に離して配置し、ステンレス容器内に密閉する。この密閉作業を Ar 雰囲気下で行った後、400°C、3 時間の加熱処理により、クラスレートの前駆体である NaGe 膜が Ge(111)基板上に生成する。その後真空中において、300°C、12 時間の熱処理を行う。この真空熱処理により、NaGe 膜中から Na が減少し Ge(111)基板上に Na_xGe_{136} 膜が合成される。膜表面には不純物である Na 化合物が析出するためラッピングフィルムにより研磨を行う。この試料から Na 量を低減するため、真空中において 350°C、24~72 時間真空熱処理を行う。評価は、X 線回折法(XRD, Cu K α)、ラマン分光法、エネルギー分散型 X 線分析法(EDX, $V_{acc} = 3$ kV)、X 線光電子分光法(XPS)を用いる。

Ge(111)基板上に合成した Na_xGe_{136} 膜は(111)配向を示した。図 1 に EDX と XRD により求めた、 Na_xGe_{136} 膜表面における Na 組成比 x と格子定数を熱処理時間の関数として示した。熱処理前に $x = 5$ 程度であった Na 組成比は真空熱処理時間とともに増加する一方、格子定数は減少した。これは Na_xGe_{136} 膜内部から Na が減少し膜表面に析出しているためと考えられる。詳しい結果と考察は当日発表する。

【参考文献】

- [1] K. Moriguchi et al., Phys. Rev. B 62, 7138 (2000)
 [2] 野口明宏、第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29a-A3-1
 謝辞: 本研究は JST-ALCA の一環として行われました。

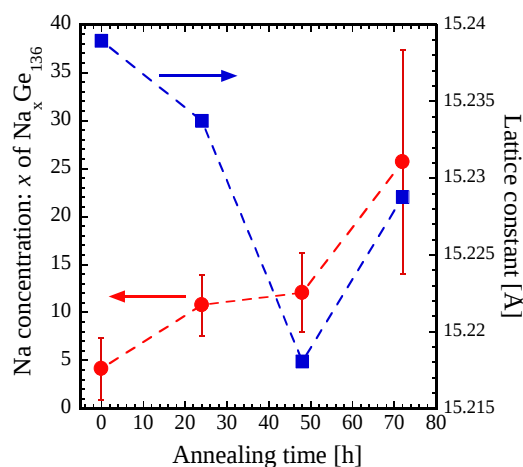


Fig 1: Na concentration at the surface and lattice constant of Na_xGe_{136} films with a variation of annealing time under vacuum